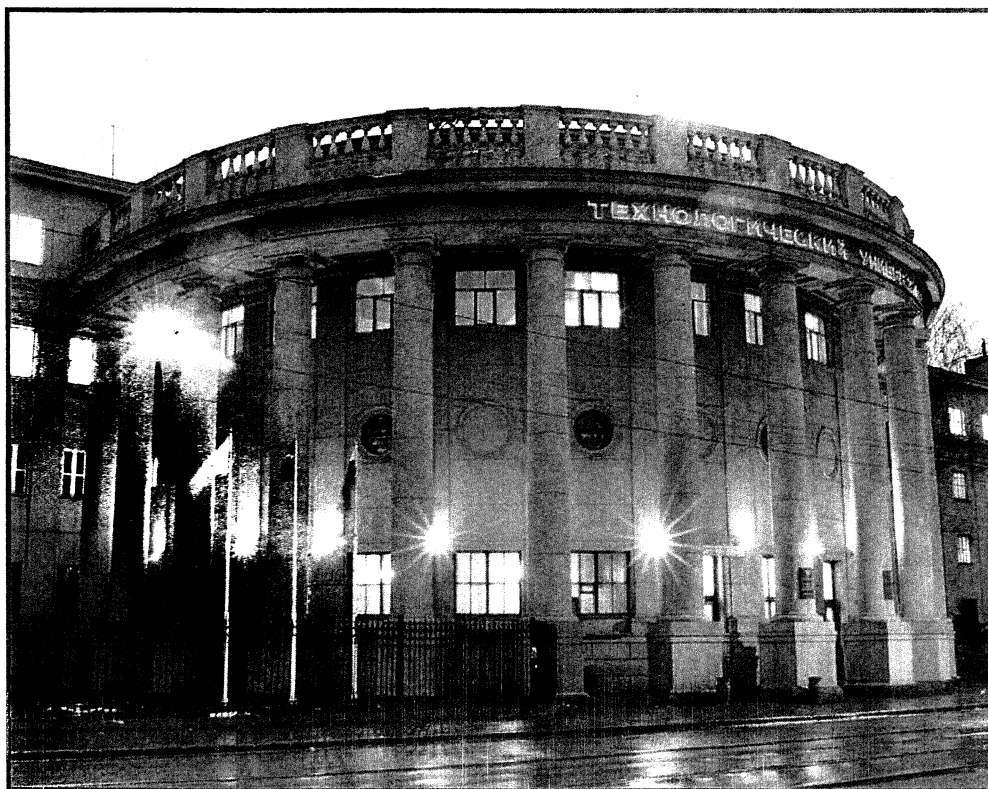


Вестник

Т. 19 № 24

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

**HERALD OF TECHNOLOGICAL
UNIVERSITY**



2016

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ВЕСТНИК ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

HERALD OF TECHNOLOGICAL UNIVERSITY

Т. 19

№ 24

2016

Основан в 1998 г.

Казань
Издательство КНИТУ
2016

УДК 60
ББК 30-1
В 38

В 38 Вестник технологического университета : Т. 19. № 24; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2016. – 180 с.

ISSN 1998-7072

Журнал зарегистрирован в Комитете Российской Федерации по печати 14.11.97 № 016789, размещен в открытом, бесплатном доступе в Научной электронной библиотеке (участвует в программе по формированию РИНЦ). Договор № 11-12/08а от 11.12.2008

Адрес в сети Интернет: www.elibrary.ru.

Подписной индекс № 20812. Информация размещена в каталоге «Газеты. Журналы» ОАО «Роспечать».

Журнал входит в перечень ВАК Российской Федерации для публикации научных исследований.

Главный редактор Г.С. Дьяконов
Заместитель главного редактора И.А. Абдуллин
Редакционный совет

В.П. Барабанов – д.х.н., проф. КНИТУ; Р.Я. Лебердеев – д.т.н., проф. КНИТУ; С.Г. Дьяконов – д.т.н., проф. КНИТУ; В.И. Елизаров – д.т.н., проф. КНИТУ; В.Г. Иванов – д.п.н., проф. КНИТУ; А.В. Фафурин – д.т.н., проф. КНИТУ; Х.Э. Харлампи́ди – д.х.н., проф. КНИТУ.

Редакционная коллегия

И.А. Абдуллин – д.т.н., проф. КНИТУ; Ф.К. Ахметзянова – д.б.н., проф. КГАВМ им. Н.Э.Баумана; А.А. Берлин – акад. РАН, Институт химической физики им. Н.Н.Семенова; D. Balkose – проф., Технологический Институт Измира, Турция; Н.Ю. Башкирцева – д.т.н., проф. КНИТУ; А.В. Бурмистров – д.т.н., проф. КНИТУ; С.И. Вольфсон – д.т.н., проф. КНИТУ; Артур Валенте – проф., Университет Коимбры, Португалия; Ю.Г. Галяметдинов – д.х.н., проф. КНИТУ; Ф.М. Гумеров – д.т.н., проф. КНИТУ; А.Ф. Дресвянников – д.х.н., проф. КНИТУ; Г.С. Дьяконов – д.х.н., проф. КНИТУ; В.Г. Дебабов – член-корр. РАН, Институт молекулярной генетики РАН; Г.О. Ежкова – д.б.н., проф. КНИТУ; А.М. Ежкова – д.б.н., вед.н.с., ФГНУ Тат НИИ АХП РАН; Л.А. Зенитова – д.т.н., проф. КНИТУ; Н.Н. Зиятдинов – д.т.н., проф. КНИТУ; Р.А. Кайдриков – д.х.н., проф. КНИТУ; А.В. Канаев – проф., Университет Париж-Норд, Франция; Chefi Ketata – проф., Далласский университет; А.П. Кирпичников – д.физ.-мат.н., проф. КНИТУ; А.В. Клинов – д.т.н., проф. КНИТУ; А.В. Косточко – д.т.н., проф. КНИТУ; А.М. Кузнецов – д.х.н., проф. КНИТУ; О.В. Михайлов – д.х.н., проф. КНИТУ; И.А. Новаков – акад. РАН, Волгоградский государственный технический университет; А.С. Носков – д.т.н., проф., Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск; В.Н. Пармон – акад. РАН, КНИТУ; Е.А. Петров – д.т.н., проф., Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Бийск; Ричард А. Петрик – Emeritus Professor of Physical Chemistry; С.И. Поникаров – д.т.н., проф. КНИТУ; А.С. Сироткин – д.т.н., проф. КНИТУ; О.Г. Синяшин – акад. РАН, КНИТУ; О.В. Стоянов – д.т.н., проф. КНИТУ; В.А. Сысоев – д.т.н., проф. КНИТУ; А.К. Хаджи – проф., Канада; Bob A. Howell – проф. Мичиганский ун-т; А.Р. Черкасов – проф., Университет Британской Колумбии, Ванкувер, Канада; Charles A. Wilkie – проф., Marquette University.

Ответственный секретарь С.М. Горюнова

Editor-in-Chief: G.S. D'yakov
Deputy editor-in-Chief: I.A. Abdullin
Editorial Advisory Panel:

V.P. Barabanov, Dr. Sci. (Chem.), Prof., KNRTU; R.Ya. Deberdeyev, Dr. Sci. (Tech.), Prof., KNRTU; S.G. Diakonov, Dr. Sci. (Tech.), Prof., KNRTU; V.I. Elizarov, Dr. Sci. (Tech.), Prof., KNRTU; V.G. Ivanov, Dr. Sci. (Pedag.), Prof., KNRTU; A.V. Fafurin, Dr. Sci. (Tech.), Prof., KNRTU; Kh E. Kharlampidi, Dr. Sci. (Chem.), Prof., KNRTU.

Editorial Board:

I.A. Abdullin, Dr. Sci. (Tech.), Prof., KNRTU; F.K. Ahmetzyanova, Dr. Sci. (Biol.), Prof., KSVM name N.E.Baumana; N. Yu. Bashkirtseva, Dr. Sci. (Tech.), Prof., KNRTU; A.A. Berlin, Academician of RAS, N.N. Semenov Institute of Chemical Physics; D. Balkose – Prof., Izmir Institute of Technology; A. V. Burmistrov, Dr. Sci. (Tech.), Prof., KNRTU; S.I. Volfson, Dr. Sci. (Tech.), Prof., KNRTU; Artur Valente, Prof., University of Coimbra, Portugal; Yu G. Galyametdinov, Dr. Sci. (Chem.), Prof., KNRTU; F.M. Gumerov, Dr. Sci. (Tech.), Prof., KNRTU; A.F. Dresvyannikov, Dr. Sci. (Chem.), Prof., KNRTU; G.S. Diakonov, Dr. Sci. (Chem.), Prof., KNRTU; V.G. Debabov, Corresponding Member of RAS, Institute of Molecular Genetics, RAS; G.O. Ezhkova, Dr. Sci. (Biol.), Prof., KNRTU; A.M. Ezhkova, Dr. Sci. (Biol.), Prof., Tat SRI AChP of RAS; L.A. Zenitova, Dr. Sci. (Tech.), Prof., KNRTU; R.A. Kaidrikov, Dr. Sci. (Chem.), Prof., KNRTU; N.N. Ziyatdinov, Dr. Sci. (Tech.), Prof., KNRTU; A. V. Kanaev, Prof., University of Paris Nord, France; Chefi Ketata – Prof., Dalhousie University; A. P. Kirpichnikov, Dr. Sci. (Phys.-math.), Prof., KNRTU; A. V. Klinov, Dr. Sci. (Tech.), Prof., KNRTU; A. V. Kostochko, Dr. Sci. (Tech.), Prof., KNRTU; A.M. Kuznetsov, Dr. Sci. (Chem.), Prof., KNRTU; O.V. Mikhailov, Dr. Sci. (Chem.), Prof., KNRTU; I. A. Novakov, Academician of RAS, Volgograd State Technical University; A.S. Noskov, Dr. Sci. (Tech.), Prof., G.K. Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Division of RAS, Novosibirsk; V.N. Parmon, Academician of RAS, G.K. Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Division of RAS, Novosibirsk; E. A. Petrov, Dr. Sci. (Tech.), Prof., I.I. Polzunov Altai State Technical University, Biysk; Richard A. Pethrick, Emeritus Professor of Physical Chemistry; S.I. Pynikarov, Dr. Sci. (Tech.), Prof., KNRTU; A.S. Sirotkin, Dr. Sci. (Tech.), Prof., KNRTU; O.G. Sinyashin, Academician of RAS, KNRTU; O.V. Stoyanov, Dr. Sci. (Tech.), Prof., KNRTU; V.A. Sysyoyev, Dr. Sci. (Tech.), Prof., KNRTU; A.K. Haghi, Prof., Canada; Bob A. Howell, Prof., Michigan University; A.R. Cherkasov, Prof., University of British Columbia, Vancouver, Canada; Charles A. Wilkie, Prof., Marquette University

Executive Secretary: S.M. Goryunova

УДК 60
ББК 30-1

ISSN 1998-7072

© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 666.3

К. А. Арискина, Р. А. Арискина, А. М. Салахов,
Ф. Г. Вагизов, Р. Т. АхметоваВЛИЯНИЕ ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ГЛИН
НА ЦВЕТ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Ключевые слова: цвет керамики, фазовый состав, мессбауэровская спектроскопия.

В работе изучено влияние химико-минералогического состава глин, температуры обжига и добавок из синтетического гематита на цвет керамических образцов на основе различных типов глин (гидрослюдисто-монтмориллонитовой, с высоким содержанием карбонатов и каолиновой) со схожим содержанием оксида железа (4-4,5 %). Установлено, что на цвет керамики влияет не столько количество железа в химическом составе исходной глины, сколько изменение его координации и валентного состояния.

Keywords: color of ceramics, phase composition, Mössbauer spectroscopy.

In this article the influence of chemical and mineralogical composition of the clay, the influence of firing temperature and additives of synthetic hematite on the color of the ceramic samples based on different types of clays (hydromica-montmorillonite, with the high content of carbonate and kaolin) with a similar iron oxide content (4-4.5%) was studied. Established that the variation of iron coordination and valence state have more impact on the ceramic color than the amount of iron in the chemical composition of the clay.

Введение

Основы цветности и сущности окрашивания керамики были заложены во второй половине прошлого столетия. В известной монографии [1] У.Д. Кингери «Введение в керамику» впервые сформулированы принципы образования цвета силикатных материалов, рассмотрено влияние различных факторов на процесс окрашивания керамики с целью направленного регулирования цветовых характеристик.

На сегодняшний день проведено немало исследований в области образования цвета керамических изделий как отечественными, так и зарубежными учеными [2-5]. Однако «...несмотря на большое число работ по цвету керамики, до настоящего времени нет научно-обоснованного системного представления о физико-химической сущности окрашивания керамики, о цвете сырьевых компонентов и влиянии различных факторов при спекании керамических масс на изменение цветности в процессе обжига и управление цветом изделий» [2]. Во многих керамических материалах при высоких температурах в результате различного рода химических превращений образуется сравнительно легкоплавкая стекловидная фаза со значительными включениями кристаллов. Сложность определения механизма образования цвета керамики заключается в том, что она является многофазным материалом и влияние на процесс формирования цвета носит многофакторный характер.

Возрастающая потребность в керамических материалах заданного цвета обуславливает высокую актуальность определения физико-химических закономерностей окрашивания изделия в технологии производства. В связи с этим цель работы заключается в выявлении принципов

образования и изменения цвета керамических изделий из различных типов глин.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили глины со схожим содержанием в химическом составе оксида железа (4-4,5 %): гидрослюдисто-монтмориллонитовая глина Алексеевского месторождения, глина Салмановского месторождения с высоким содержанием карбонатов и каолиновая глина Нижнеуфьевского месторождения.

На первом этапе работы проводилось диспергирование глины до прохождения через сито с ячейкой 0,5 мм. Сырец изготавливали методом компрессионного (15 МПа) формования. Рабочая влажность составила 10 %. Отформованные образцы выдерживали в естественных условиях в течение 1 суток, а затем проводили обжиг при температурах 1000-1200 °С в муфельной печи LOIP LF-7/13, время обжига - 4 часа.

На втором этапе проводились мессбауэровские и рентгенографические исследования. Первые осуществлялись на спектрометре СМ1201 (ИАП РАН, г. Санкт-Петербург) в режиме постоянного ускорения с использованием источника Co^{57} в матрице родия при комнатной температуре. Идентификация полученных мессбауэровских спектров проводилась по литературным и библиотечным данным [6]. Рентгенографические исследования осуществлялись с помощью дифрактометров XRD-7000S (Shimadzu, Япония) и D2 Phaser (Брукер, Германия).

Результаты и обсуждение

В процессе рентгенографических исследований, выполненных с помощью дифрактометра D2 Phaser (Брукер, Германия), гематит в фазовом составе ни одной из исследуемых глин не обнаружен (табл.).

Количественный состав образцов сырья

Наименование материала	Минеральный состав, %								
	Кварц	Микро- клин	Аль- бит	Монт- морил- лонит	Смешано- слойный минерал	Мус- ковит	Клино- хлор	Каоли- нит	Каль- цит
Глина Алексеевского месторождения	35	15	27	5	-	10	5	-	3
Глина Салмановского месторождения	25	-	15	-	-	20	9	-	31
Глина Нижеуельского месторождения сорт НУПК	37,5	-	-	13		9	0,5	40	-

В книге [2] авторы приводят возможный фазовый состав керамического кирпича в зависимости от минералогического состава красножущихся глин Южного федерального округа. Однако фазовый состав обожженной глины Алексеевского месторождения из группы гидрослюдисто-монтмориллонитовых малоизвешковистых глин не соответствует приведенным в монографии данным.

Мы считаем, что вероятность образования метакоалинита и муллита в данном типе глин чрезвычайно мала.

Мессбауэровские исследования глины Алексеевского месторождения показали возможность наличия железа в виде Fe^{2+} и Fe^{3+} в структуре минералов гематит, клинохлор, монтмориллонит и мусковит (рис.1).

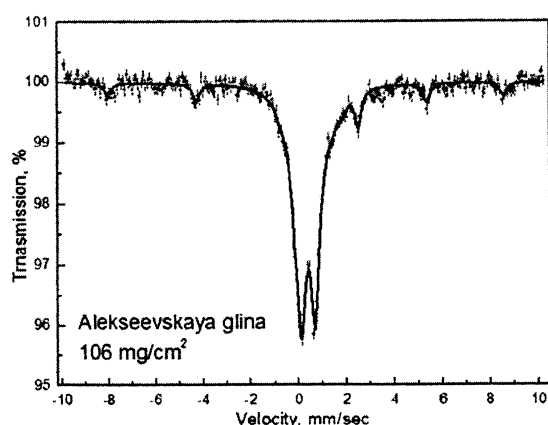


Рис. 1 - Мёссбауэровский спектр алексеевской глины

В процессе обжига глина приобретает светлоресничевый цвет, обусловленный образованием фазы гематита, однако исследованиями, проведенными на дифрактометре XRD-7000S, минерал гематит не обнаружен в температурном диапазоне от 50°C до 1000°C. Выявлено, что гематит «выпадает» при остывании образцов [7]. По

данным мессбауэровских спектров керамических образцов, обожженных при температуре 1100°C, 63% железа идентифицируются как Fe^{3+} , образующее гематит, 37% железа в виде Fe^{2+} замещает Mg в кристаллической решетке минерала мусковит.

Для выяснения влияния количества железа на цвет керамики из Алексеевской глины к ней добавлялся синтетический гематит в количестве 0,5-2% от общей массы с шагом 0,5% и производился обжиг при температурах 1050, 1100 и 1150°C. После чего с образцов снимались мессбауэровские спектры. Выявлено, что как увеличение добавки гематита к глине, так и увеличение температуры обжига образцов приводят к увеличению доли гематита. Однако температура обжига оказала более существенное влияние на цвет керамики в отличие от добавки. Таким образом, можно заключить, что гематит, образующийся из расплава, имеет совершенно иные характеристики и, соответственно, способность к окрашиванию по сравнению с синтетическим гематитом.

В литературе [8] отмечается: «Беложущаяся глина – это глина, в составе которой содержится минимальное количество красящих оксидов». Наши исследования не позволяют нам согласиться с этим утверждением.

Несмотря на высокое содержание в химическом составе глины Салмановского месторождения оксида железа (около 4,5%) при обжиге образцы на основе этой глины приобретают светлые оттенки. Следовательно, в процессе обжига фаза гематита не образуется или ее содержание мало. Температурные исследования изменения фазового состава Салмановской глины, проведенные на дифрактометре XRD-7000S, не показали наличие фазы гематита. Однако образование этой фазы подтверждается мессбауэровскими измерениями керамических образцов, обожженных при температуре 1100°C (рис.2). Основная часть железа (94%) распределяется в кристаллической решетке новообразованного минерала диопсид, оставшаяся часть (6%) образует минерал гематит.

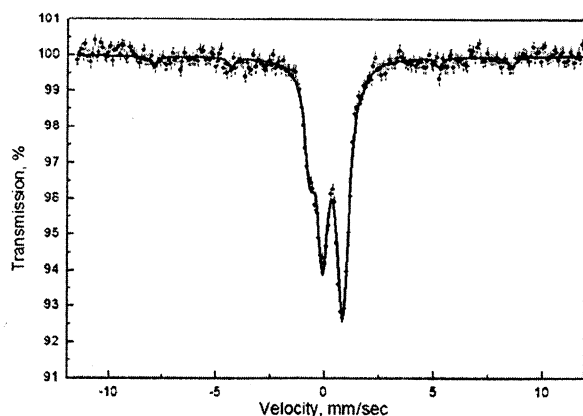


Рис. 2 - Мессбауэровский спектр образца из салмановской глины. $T_{\text{обж}} = 1100^{\circ}\text{C}$

С повышением температуры обжига цвет керамических изделий на основе салмановской глины становится светлее. Мы предполагаем, это происходит в связи с упрочнением связей железа в кристаллической решетке диопсида.

Для выявления влияния количества железа на цвет керамики из салмановской глины к ней был добавлен синтетический гематит в процентном содержании от общей массы 0,5-2% с шагом 0,5%. Обжиг производился при температурах 1050, 1100 и 1150°C. Цвет керамических образцов с увеличением добавки становится розовее, с повышением температуры приобретает светлый оттенок. Мы предполагаем, что у железа, находящегося в расплаве, способность к внедрению в структуру диопсида сравнительно выше, чем у железа, входящего в синтетический гематит, что и обуславливает изменение цвета в направлении осветления керамических образцов.

Каолиновая глина Нижнеуельского месторождения с увеличением температуры обжига от 1000°C до 1200°C меняет цвет с бледно-розового до бежевого. Осветление образцов из глины Нижнеуельского месторождения при увеличении температуры обжига связано с увеличением нерастворенного глинозема и кремнезема в аморфной фазе, которые затем кристаллизуются в муллит.

На основе анализа мессбауэровских спектров образцов керамики из нижеуельской глины (рис.3) было выявлено, что в решетке муллита происходит частичное изоморфное замещение Al^{3+} на Fe^{3+} в октаэдрических комплексах. Эти замещения в кристаллохимических близких ионах не вызывают электронных и кристаллографических изменений структуры кристаллической решетки муллита, что не способствует значительному снижению светопоглощения и резкому снижению коэффициента отражения. Благодаря чему отмечается осветление керамических образцов.

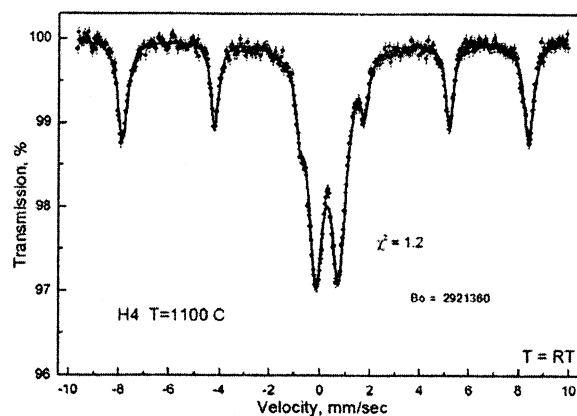


Рис. 3 - Мессбауэровский спектр образца из нижеуельской глины. $T_{\text{обж}} = 1100^{\circ}\text{C}$

Выводы

1. Наибольшее влияние на цвет керамики из алексеевской глины оказала температура обжига, нежели добавка синтетического гематита в количестве 0,5-2%.

2. Гематит, образующийся из расплава, имеет совершенно иные характеристики и, соответственно, способность к окрашиванию по сравнению с синтетическим гематитом.

3. Светлый цвет образцов из глины Салмановского месторождения достигается распределением железа в новообразованном минерале диопсид, коэффициент отражения которого значительно выше, чем у оксида железа (III).

4. У железа, находящегося в расплаве, способность к внедрению в структуру диопсида сравнительно выше, чем у железа, входящего в синтетический гематит.

5. Осветление образцов из глины Нижнеуельского месторождения при увеличении температуры обжига обусловлено формированием минерала муллита, в структуру которого внедряется железо.

6. На цвет керамики влияет не столько количество железа в химическом составе исходной глины, сколько изменение его координации и валентного состояния.

Литература

1. Кингери У.Д. Введение в керамику / У.Д. Кингери. – М.: Стройиздат. - 1967. – 237 с.
2. Зубехин А.П. Теоретические основы белизны и окрашивания керамики и портландцемента / А.П.Зубехин, Н.Д.Яценко, С.П.Голованова. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы». – 2014. – 152 с.
3. Седельникова М.Б. Керамические пигменты на основе природного и техногенного минерального сырья / М.Б. Седельникова, В.М. Погребенков. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. - 2014. – 262 с.
4. Масленникова Г.Н. Керамические пигменты. 2-е изд. перераб. и доп. / Г.Н. Масленникова, И.В. Пищ. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы». – 2009. – 224 с.

5. V. Valanciene, R. Siauciunas, J. Baltusnikaite The influence of mineralogical composition on the colour of clay body / V. Valanciene, R. Siauciunas, J. Baltusnikaite. - Journal of the European Ceramic Society. - 2010. - Т. 30. - p. 1609-1617.
6. Mössbauer Mineral Handbook / Stevens J.G., Khasanov A.M., Miller J.W. et al. // Mossbauer Mineral Handbook, Biltmore Press, Ashville, NC. - 2005. - 626 p.
7. Салахов А.М. Оптимизация производства кирпича из глины Власово-Тимонинского месторождения / А.М. Салахов, В.П. Морозов, А.Л. Богдановский, Л.Р. Тагиров. – Георесурсы. – 2016. - №4. – с. 16-21.
8. Васынов Г. П. Глинистое легкоплавкое керамическое сырье республики Татарстан (состояние сырьевой базы и опыт применения светложгущихся полиминеральных глин) / Г. П. Васынов, Б. Ф. Горбачев, Е. В. Красникова, Р. К. Садыков, Р. Р. Кабиров. – Георесурсы. – 2015. - №4. – с. 44-49.

© **К. А. Арискина** - лаборант Центра квантовых технологий, Казанский федеральный университет, kristina.ariskina.95@mail.ru; **Р. А. Арискина** - лаборант Центра квантовых технологий, Казанский федеральный университет, ariskina_regina@mail.ru; **А. М. Салахов** – кандидат технических наук, доцент кафедры физики твердого тела, Казанский федеральный университет, salakhov8432@mail.ru; **Ф. Г. Вагизов** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела, Казанский федеральный университет, vagizovf@gmail.com; **Р. Т. Ахметова** - доктор технических наук, профессор, кафедра химии и инженерной экологии в строительстве, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, rachel13@list.ru.

© **K. A. Ariskina** – Laboratory Assistant, Center of Quantum Technologies, Kazan Federal University kristina.ariskina.95@mail.ru; **R. A. Ariskina** - Laboratory Assistant, Center of Quantum Technologies, Kazan Federal University, ariskina_regina@mail.ru; **A. M. Salakhov** - Ph.D.(Tech.), Associate Professor, Department of Solid State Physics, Kazan Federal University, salakhov8432@mail.ru; **F. G. Vagizov** - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Solid State Physics, Kazan Federal University, vagizovf@gmail.com; **R.T. Akhmetova** - Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Chemistry and Environmental Engineering in construction, KSUAE, rachel13@list.ru.